

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 85101168.4

⑤① Int. Cl.⁴: **C 08 F 8/32**
C 08 F 8/44

⑳ Anmeldetag: 05.02.85

③① Priorität: 17.02.84 DE 3405843

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 11.09.85 Patentblatt 85/37

④④ Benannte Vertragsstaaten:
 AT DE FR GB NL

⑦① Anmelder: BAYER AG
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: Sackmann, Günter, Dr.
 Friedenberger Strasse 11
 D-5090 Leverkusen 3(DE)

⑦② Erfinder: Mazanek, Jan, Dr.
 Haferkamp 2
 D-5000 Köln 80(DE)

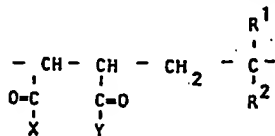
⑦② Erfinder: Oberkirch, Wolfgang, Dr.
 Gregor-Mendel-Strasse 8
 D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: Bartl, Herbert, Dr.
 Eichendorffweg 10
 D-5068 Odenthal(DE)

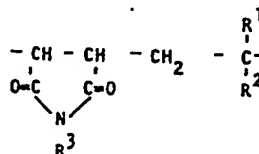
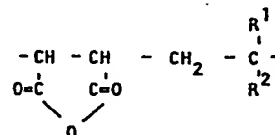
④⑤ Copolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und alpha, beta-ungesättigten Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Paraffinhibitoren.

④⑦ Die neuen Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und alpha, beta-ungesättigten Verbindungen enthalten an bivalenten Struktureinheiten

A 20 bis 95 Mol-% des Strukturelements

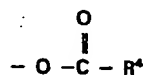


B 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements



wobei die Summe der Molprocente aus (A), (B) und (C) 100 beträgt und worin

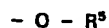
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder die Estergruppe



In der R⁴ für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht, bedeuten,

/...

R^3 ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, X und Y gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



in der

R^5 Wasserstoff, ein Kation oder Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder für die Gruppe



in der

R^3 die obengenannte Bedeutung hat, steht, wobei wenigstens einer der Reste X und Y für die Gruppe $-O-R^5$ steht, und wobei in den Resten X und Y wenigstens einer der Reste mindestens 18 Kohlenstoffatome enthält. Die neuen Copolymeren können durch Umsetzung von alternierenden Copolymerisaten aus Maleinsäureanhydrid und α , β -ungesättigten Verbindungen mit Monoaminen hergestellt werden. Sie können als Paraffininhibitoren verwendet werden.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Mn/bo/c

Copolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -
ungesättigten Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Her-
stellung und ihre Verwendung als Paraffininhibitoren

Die Erfindung betrifft Copolymere auf Basis von Malein-
säureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen, ein
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Paraffininhibitoren in Rohölen, Rückstandsölen und an-
5 deren paraffinhaltigen Gemischen.

Mineralöle enthalten in der Regel einen Anteil an ge-
lösten n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Tempera-
tur auskristallisieren und dadurch zur Verschlechterung
der Fließeigenschaften dieser Öle führen können. Beim
10 Transport durch Rohrleitungen kann dies zu Ablagerun-
gen an der Wand, in besonderen Fällen (z.B. bei Still-
stand einer Pipeline) sogar zu deren völligen Verstop-
fung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbei-
tung der Öle können Ausfällungen von Paraffinen zu
15 Komplikationen führen.

Außer den klassischen Methoden der Beseitigung dieses
Paraffinproblems (thermisch, mechanisch oder mit Lö-

sungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurde in den letzten Jahren eine Reihe von chemischen Additiven (Paraffininhibitoren) entwickelt, die durch physika-

5 lisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus; ein Teil ihrer

10 Wirkung wird auch durch Dispergierung der Kristalle erklärt. Die modifizierten Kristalle neigen weniger zu Ablagerungen, sind auch kleiner und besitzen eine veränderte Kristallform. Mit Additiven versetzte Öle lassen sich noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten, die

15 oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additivierten Ölen.

Es sind einige Copolymere auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen als Paraffininhibitoren für Rohöle bekannt. So werden in der kan-

20 dischen Patentschrift 932 093 Umsetzungsprodukte von langkettigen Alkoholen mit Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen und in der US 3 879 177 Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Vinylestern oder Vinylethern beschrieben, die als Paraffininhibitoren

25 Verwendung finden. In der US 35 74 575 wird die Verwendung von Umsetzungsprodukten von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid-Styrol mit Behenylalkohol als Paraffininhibitoren für Rohöle beschrieben.

Die paraffininhibierende Wirkung der bekannten Paraffininhibitoren ist jedoch nicht ausreichend, so daß es ins-

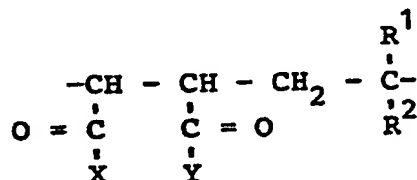
30

besondere bei niedrigen Temperaturen zu Ausfällungen von Paraffinen und Wachsen kommt. Nachteilig ist außerdem, daß die Anwendbarkeit bestimmter bekannter Paraffininhibitoren nur auf bestimmte Rohöle beschränkt ist.

- 5 Es wurden neue Copolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigten Verbindungen gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie an bivalenten Struktureinheiten

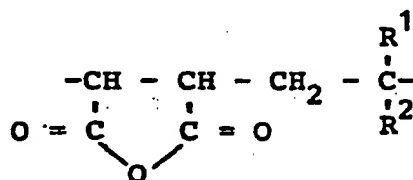
A. 20 bis 95 Mol-% des Strukturelements

10

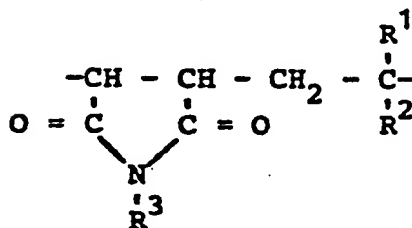


B. 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements

(I)



C. und 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements



enthalten, wobei die Summe der Molprocente aus (A), (B) und (C) 100 beträgt und

worin

5 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder die Estergruppe



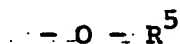
in der

10 R^4 für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

bedeuten,

R^3 ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

15 X und Y gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



in der

R^5 Wasserstoff, ein Kation oder Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder für die Gruppe

$-NHR^3$

in der R^3 die obengenannte Bedeutung hat,

steht,

- 5 wobei wenigstens einer der Reste X und Y für die Gruppe $-O-R^5$ steht, und

wobei in den Resten X und Y wenigstens einer der Reste mindestens 18 Kohlenstoffatome enthält.

- 10 Die erfindungsgemäßen neuen Copolymere bestehen aus den Strukturelementen A, B und C. Sie enthalten lediglich noch in an sich bekannter Weise die bei der Polymerisation durch Initiierung und Kettenabbruch entstandenen Endgruppen.
- 15 Alkyl (R^1 und R^2) steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt ist ein Niederalkylrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste genannt:
- 20 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.

Alkyl (R^3 und R^4) steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen geradkettigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 18, Kohlenstoffatomen. Im einzelnen seien die folgenden Alkylreste genannt: n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl. Insbesondere kann R^4 für Methyl, Propyl, Heptadecyl stehen.

Alkyl (R^5) steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen geradkettigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, bevorzugt 14 bis 40, Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste genannt: Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Behenyl.

Aryl (R^1 , R^2 und R^3) steht erfindungsgemäß für einen aromatischen Rest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien der Phenyl- und Naphthylrest genannt. Bevorzugt ist der Phenylrest.

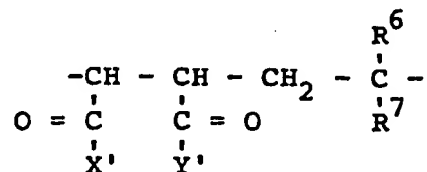
Substituenten der Arylreste können beispielsweise Niederalkyl (C_1 bis etwa C_6), Halogen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Chlor, und Alkoxy (C_1 bis etwa C_6), sein.

Cycloalkyl (R^3) steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

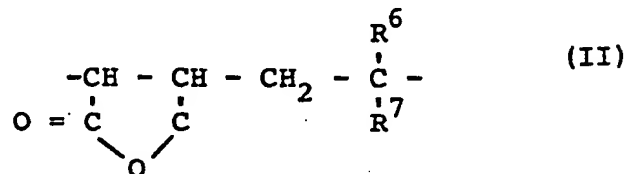
Ein Kation bedeutet erfindungsgemäß ein Alkali- (insbesondere Natrium und Kalium) oder ein Ammonium-Kation.

Bevorzugte erfindungsgemäße Copolymere enthalten an bi-
valenten Struktureinheiten

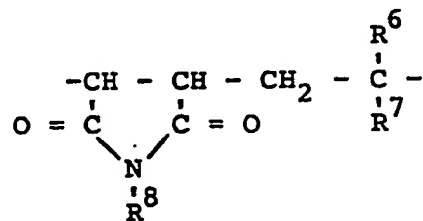
A 60 bis 95 Mol-% des Strukturelements



5 B 0 bis 25 Mol-% des Strukturelements



C und 2 bis 20 Mol-% des Strukturelements

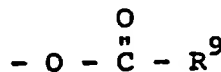


10 wobei die Summe der Molprocente aus (A), (B) und (C) 100
beträgt und

worin

R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
Niederalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phe-
nyl oder die Estergruppe

15



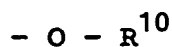
in der

R^9 für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,

bedeuten,

5 R^8 einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

X' und Y' gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



10 in der

R^{10} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder für die Gruppe



15 in der R^8 die obengenannte Bedeutung hat,

steht,

wobei wenigstens einer der Reste X' und Y' für die Gruppe $-OR^{10}$ steht, und

wobei in den Resten X' und Y' wenigstens einer der Reste mindestens 18 Kohlenstoffatome enthält.

- Beispielsweise seien die in den folgenden beiden Tabellen aufgeführten Verbindungen genannt. Dabei sind in der 1. Tabelle solche Produkte aufgeführt, die Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymerisate als Basis haben, während in der 2. Tabelle Maleinsäureanhydrid/Ethylen-Copolymerisate als Ausgangscopolymerisate für die erfindungsgemäßen Verbindungen dienen. Die Strukturelemente A, B und C entsprechen dabei jeweils den in den Formeln genannten. + bedeutet hierbei, daß das Strukturelement vorhanden ist; - bedeutet, daß das Strukturelement fehlt.

Tabelle 1

Produkt Nr.	Strukturelemente			
	X	A	Y	B
1		$-(C_{18}H_{37})_{bis}(C_{22}H_{45})-$	-OH	+
2		$-OC_{22}H_{45}$	-OH	+
3		$-OC_{22}H_{45}$	$-O^{(-)}N^{+}(C_2H_5)_3$ H	+
4		$-OC_{22}H_{45}$	-OH	+
5		$-O(C_{18}H_{37}-C_{22}H_{45})-$	$-O(C_{18}H_{37}-C_{22}H_{45})-$	+
6		$-O(C_{18}H_{37}-C_{22}H_{45})-$	$-O(C_{18}H_{37}-C_{22}H_{45})-$	-

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Strukturelemente		B	C
	X	A Y		
7	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
8	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	+	-
9	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	+	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Tabelle 2

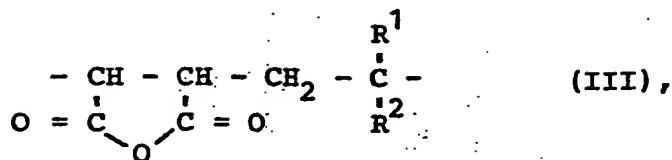
Produkt Nr.	Strukturelemente		B	C R ³
	X	A Y		
1	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-OH	+	-
2	$-\text{O}(\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-OH	+	-
3	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-OH	+	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
4	$-\text{O}(\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-OH	+	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Produkt Nr.	Strukturelemente			
	X	A Y	B	C R ³
5	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	+	-
6	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	+	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$
7	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	-	-
8	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	$-\text{O}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{C}_{22}\text{H}_{45})$	+	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

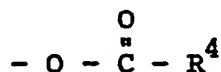
Die erfindungsgemäße Copolymerisate besitzen Grundviskositätszahlen $[\eta]$ von 0,10 bis 3,0 $[\frac{\text{dl}}{\text{g}}]$, entsprechend mittleren Molekulargewichten zwischen ca. 3000 und ca. 3.000.000.

- 5 Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigten Verbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein alternierendes Copolymerisat mit dem Strukturelement



in dem

5 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder
die Estergruppe



in der

R^4 für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen
steht,

10 bedeuten,

mit einem primären Monoalkylamin der Formel



in der

15 R^3 ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 20 Kohlen-
stoffatomen bedeutet,

und einem oder mehreren Alkoholen der Formel



in der

R^{10} ein Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen
bedeutet,

im Temperaturbereich von 80 bis 180°C umgesetzt und gegebenenfalls mit einer Base neutralisiert.

Alternierende Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigten Verbindungen sind an sich bekannt (Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie; Springer-Verlag, Berlin 1962).

10 α, β -ungesättigte Verbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind im allgemeinen Verbindungen der Formel



in der

15 R^1 und R^2 die obengenannte Bedeutung haben.

Beispielsweise seien die folgenden α, β -ungesättigten Verbindungen genannt: Ethylen, Propylen, Isobutylen, Diisobutylen, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol.

Beispielsweise können die alternierenden Copolymerisate hergestellt werden, indem man Maleinsäureanhydrid

mit den oben genannten α, β -ungesättigten Verbindungen im Molverhältnis von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:2 bis 2:1, unter Verwendung von Radikalstartern copolymerisiert.

5 Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt: n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Dodecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin, Anilin.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden kürzer und längerkettige Alkohole (C_1 bis C_{40}) sowie Gemische von länger- und kürzerkettigen Monoalkoholen eingesetzt. Alkohole dieser Art sind an sich bekannt.

15 Als kürzerkettige seien z.B. n-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Dodecanol und als längerkettige Stearylalkohol, Behenylalkohol oder die unter der Bezeichnung Alfole bekannten Monoalkohole mit einer Kohlenstoffkettenlänge bis zu 40 C-Atomen genannt.

Der Anteil der einzelnen Strukturelemente in dem erfindungsgemäßen Copolymeren wird im wesentlichen bestimmt durch die Mengenverhältnisse der Reaktanten.

20 Erfindungsgemäß setzt man im allgemeinen 0,02 bis 0,4 Mol, bevorzugt 0,02 bis 0,2 Mol des primären Monoalkylamins bezogen auf 1 Mol des alternierenden Copolymerisats ein.

25 Erfindungsgemäß setzt man im allgemeinen 1,0 bis 2,0 Mol, bevorzugt 1,5 bis 2,0 Mol, des Alkohols bezogen auf 1 Mol des alternierenden Copolymerisats ein.

Es ist auch möglich, einen oder mehrere Alkohole in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. So ist es möglich, einen kürzerkettigen (C_1 - C_{12}) und einen längerkettigen (C_{18} - C_{40}) Monoalkohol für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwenden. Es ist auch möglich, Mischungen verschiedener langkettiger Alkohole, wie sie in der Technik anfallen, für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwenden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in Lösung, Suspension oder Schmelze durchgeführt.

15 Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind inerte Lösungsmittel, die sich unter den erfindungsgemäßen Bedingungen nicht verändern. Als Lösungsmittel seien beispielsweise genannt: Toluol, Xylol, höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 80 bis 180°C, bevorzugt von 80 bis 140°C, durchgeführt.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Normaldruck (1000 mbar) durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das Verfahren bei einem Über- oder Unterdruck (beispielsweise im Druckbereich von 0,1 bis 20 bar) durchzuführen.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Inertgas durchgeführt. Als Inertgase seien beispielsweise Stickstoff, Helium und Argon genannt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt am zweckmäßigsten zunächst die Umsetzung des alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und den α, β -ungesättigten Verbindungen mit den aliphatischen Monoalkoholen zu den Halb- bzw. Bisestern. Der Umsetzungsgrad der Anhydridgruppen mit den Monoalkoholen liegt zwischen 60 und 95 Mol-%. Die nicht mit Monoalkoholen umgesetzten Anhydridgruppen werden danach mit den primären aliphatischen Monoaminen entweder vollständig oder teilweise zu cyclischen Imiden zur Reaktion gebracht.

Wird nur eine teilweise Imidisierung durchgeführt, dann bleiben im Copolymermolekül noch freie Anhydridgruppen erhalten.

- 15 Befinden sich im erfindungsgemäßen Copolymeren neben den Bisesterstrukturen auch noch Halbestergруппierungen, zusammen mit freien Carboxylgruppen, dann können diese durch Umsetzung mit einer Base unter Salzbildung neutralisiert werden.
- 20 Basen sind hierbei im allgemeinen erfindungsgemäß die Alkalihydroxide (bevorzugt Natrium- und Kaliumhydroxid) und Ammoniumhydroxid.

- 25 Am zweckmäßigsten wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate so vorgegangen, daß zunächst die Umsetzung mit den Monoalkoholen in Lösung, Suspen-

sion oder Schmelze zu den Halb- bzw. Bisestern vorgenommen wird. Zur Beschleunigung der Bisveresterung, die unter Wasserabspaltung erfolgt, können Katalysatoren, im allgemeinen Säuren wie Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, zugesetzt werden. Zur Entfernung des Reaktionswassers arbeitet man vorzugsweise unter Verwendung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, wie z.B. Toluol oder Xylol, entweder in Suspension oder Lösung und destilliert das Reaktionswasser azeotrop ab. Ist das umzusetzende Copolymere am Anfang der Umsetzung in dem Lösungsmittel unlöslich, so geht es mit zunehmendem Veresterungsgrad in Lösung, um nach Beendigung der Reaktion eine klare Lösung zu bilden.

Der bevorzugte Temperaturbereich für die Bildung der Halb- bzw. Bisester liegt im Bereich von 60 bis 180°C, bevorzugt von 80 bis 140°C.

Anschließend an die Veresterungsreaktion wird bevorzugt im selben Lösungsmittel die Imidisierung mit primären aliphatischen Monoaminen im Temperaturbereich von 100 bis 180°C, bevorzugt von 110 bis 150°C, durchgeführt, wobei ebenfalls das Reaktionswasser azeotrop entfernt wird.

Es ist jedoch auch möglich, die Imidisierungsreaktion gleichzeitig mit oder vor der Veresterungsreaktion durchzuführen. Bei gleichzeitiger Veresterung und Imidisierung bringt man das Ausgangscopolymere mit einem Gemisch aus Monoalkoholen und Monoaminen zur Reaktion.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, außer durch polymeranaloge Umsetzung an dem alternierenden Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigter Verbindung auch durch direkte Copolymerisation von α, β -ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Ethylen, Isobutylen, Diisobutylen oder Styrol, mit den entsprechenden Halb- bzw. Bisestern von Maleinsäure oder den Maleinimiden die erfindungsgemäßen Produkte darzustellen. Hierbei kann ebenfalls sowohl in Lösung, Suspension oder Substanz gearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen neuen Copolymere sind besonders als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, die Paraffine, Wachse, asphaltene Harze usw. enthalten, geeignet. Als paraffinhaltige Erdölprodukte im Sinne der Erfindung seien beispielsweise Rohöle, Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung oder andere paraffinhaltige Öle genannt (vgl. z.B. Compositions and Properties of Petroleum, F. Enke publishers, Stuttgart 1981, Seiten 1 bis 37).

Paraffine können hierbei geradkettige oder verzweigte Alkane mit etwa 10 bis 50 Kohlenstoffatomen sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine sehr breite Wirksamkeit in Erdölprodukten unterschiedlichen Ursprungs und sind somit universell anwendbar.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäßen Paraffininhibitoren betragen im allgemeinen 10 bis 10 000

ppm, bevorzugt 20 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 50 bis 1000 ppm, im Erdölprodukt.

- 5 Die für ein bestimmtes paraffinhaltiges Öl optimale Anwendungskonzentration kann jeweils z.B. durch Stockpunktbestimmung ermittelt werden.

Beispielsweise bei Rohölen kann die Zugabe der erfindungsgemäßen Paraffininhibitoren sowohl im Bohrloch als auch während des Transports, der Lagerung oder der Weiterverarbeitung erfolgen.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind auch die mit den erfindungsgemäßen Paraffininhibitoren gegen Paraffinablagerungen stabilisierten Erdölprodukte.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen verbessern das Tieftemperaturverhalten dieser Öle und bewirken hiermit ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Fließverhalten. Insbesondere werden der Stockpunkt (Pour Point) und die Viskosität verbessert.

- 20 Die Verbesserung des Fließverhaltens kann z.B. durch die Bestimmung des Stockpunktes nach der ASTM-Norm Nr. 97 B (Section 6f) durch Messungen der ausgeschiedenen Paraffinmenge sowie durch Viskositätsmessungen gemessen werden. Insbesondere die erstgenannte Methode stellt ein in der Praxis stark verbreitetes Verfahren dar, das bei Screening-Untersuchungen meist den praktischen Arbeitsbedingungen angepaßt wird (z.B. Zugabe des Additivs bei 50°C (actual pour point)).
- 25

Herstellungsbeispiel 1

- In einem 2-ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler sowie Stickstoffein- und -ausleitung werden 101 g eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und Styrol mit einer Grenzviskosität $[\eta] = 1,48 \left(\frac{\text{dl}}{\text{g}}\right)$, gemessen in DMF sowie 163 g eines aliphatischen Monoalkohols, der zu 98 Gew.-% aus Behenylalkohol besteht, vorgelegt und unter Rühren 24 Stunden auf 120°C erhitzt. Danach wird die entstandene zähe Schmelze in 616 g Xylol gelöst.
- 10 Zu dieser Lösung addiert man nun 64,5 g Stearylamin, erhitzt auf Rückflußtemperatur und führt das entstehende Reaktionswasser auf azeotropem Wege über einen Wasserabscheider aus dem Reaktionsgemisch ab. Wenn kein Wasser mehr übergeht, wird die Lösung abgekühlt und abgefüllt.
- 15 Aufgrund IR-spektroskopischer Charakterisierung ergibt sich ein Copolymerisat, das ca. 47 - 49 Mol-% Halbestergruppierungen, ca. 3 - 5 Mol-% Anhydridgruppierungen und ca. 45 - 47 Mol-% Imidstrukturen enthält.

Herstellungsbeispiel 2

- 20 101 g eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und Styrol mit der Grenzviskosität $[\eta] = 0,462 \left(\frac{\text{dl}}{\text{g}}\right)$, gemessen in DMF, und 163 g eines linearen aliphatischen Monoalkoholgemischs, das zu mehr als 70 % aus Behenylalkohol sowie zu je 15 % aus Stearylalkohol
- 25 und Eicosanol besteht, werden in einem Dreihalskolben

- unter einem schwachen N_2 -Strom in 268 g Xylol suspendiert. Beim Erhitzen auf $120^\circ C$ geht die Suspension allmählich in eine klare Lösung über, und spätestens nach 24 Stunden ist die Halbesterbildung beendet. Danach gibt man noch ein-
- 5 mal 163 g des obengenannten Alkoholgemisches, sowie 2,5 g p-Toluolsulfonsäure hinzu und erhitzt auf Rückflußtemperatur. Es wird so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis sich über einen Wasserabscheider ca. 9 ml Reaktions-
- 10 enthält ein Copolymeres, das aufgrund einer IR-Analyse zu ca. 95 Mol-% Bisestergruppen und zu ca. 5 Mol-% Anhydridgruppen enthält.

Herstellungsbeispiel 3

- Von der gemäß Herstellungsbeispiel 2 erhaltenen Copoly-
- 15 merlösung werden 225 g mit 50 g Xylol verdünnt und anschließend mit 4,38 g Stearylamin versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird ebenfalls so lange bei seiner Rückflußtemperatur gehalten bis sich kein Wasser mehr abspaltet.
- 20 Nach dem Abkühlen ergibt sich eine Lösung eines Copolymerisats, das zu 85 - 88 Mol-% Bisestergruppen, zu ca. 1 - 2 Mol-% Anhydridgruppen und zu ca. 10 Mol-% Imidgruppen enthält.

Herstellungsbeispiel 4

- 25 63 g eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen mit einem mittleren Molekular-

gewicht von 8000 wird 24 Stunden lang unter Rühren mit 244,5 g eines aliphatischen Monoalkoholgemisches mit einem Gehalt von mehr als 70 % Behenylalkohol zur Reaktion gebracht. Danach wird die entstandene Schmelze in
5 460 g Xylol gelöst, und nach Zugabe von 1,4 g p-Toluolsulfonsäure wird noch 24 Stunden unter Rückflußbedingungen das Reaktionswasser abgespalten und azeotrop aus dem Reaktionsgemisch ausgekreist.

10 Zu 300 g dieser Lösung werden nun 16,2 g Stearylamin gegeben und so lange auf Rückflußtemperatur gehalten bis kein Wasser mehr abgespalten wird.

15 Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthält ein Copolymerisat mit einem Gehalt von ca. 68 Mol-% Bisestergruppen, ca. 2 Mol-% Anhydridgruppen und ca. 30 Mol-% Imidgruppen.

Herstellungsbeispiel 5

20 63 g eines Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen mit dem mittleren Molekulargewicht von 25.000 werden 24 Stunden mit 163 g Behenylalkohol von 98 %iger Reinheit auf 120°C erhitzt. Die dabei entstandene homogene Mischung wird in 527 g Xylol gelöst.

Zu 188,3 g einer solchen Lösung werden 16,88 g Stearylamin gegeben und so lange unter Rückflußbedingungen erhitzt, bis kein Reaktionswasser mehr abgespalten wird.

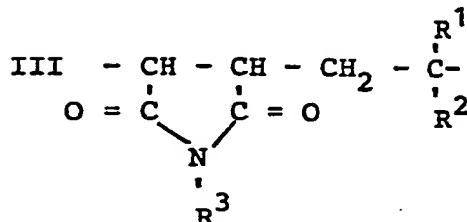
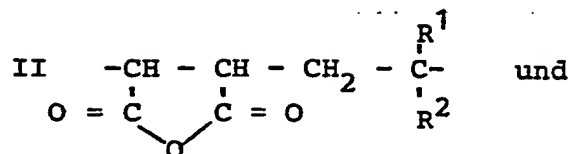
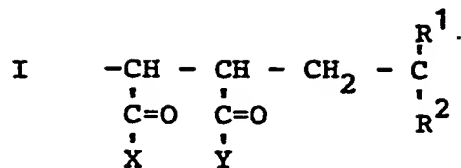
Die erhaltene klar Lösung enthält aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen einen Gehalt an Estergruppen von ca. 45 Mol-%, an Imidgruppen von ca. 50 Mol-% und von Anhydridgruppen von ca. 5 Mol-%.

5 Herstellungsbeispiel 6

- Ein Reaktionsgemisch, bestehend aus 101 g eines alternierenden Copolymerisats aus Maleinsäureanhydrid und Styrol mit der Grenzviskositätszahl $[\eta] = 0,462 \left(\frac{\text{dl}}{\text{g}}\right)$, gemessen in DMF, 268 g Xylol, 326 g eines aliphatischen Monoalkohols, der zu 98 Gew.-% aus Behenylalkohol besteht, sowie 2,5 g p-Toluolsulfonsäure, wird in einem Dreihalskolben unter einem schwachen Stickstoffstrom auf Rückflußtemperatur erhitzt und so lange gerührt bis sich ca. 9 ml Reaktionswasser abgeschieden haben. Von der entstandenen klaren Lösung werden 225 g mit 50 g Xylol und 14,38 g Stearylamin versetzt, und das Reaktionsgemisch so lange bei seiner Rückflußtemperatur gerührt bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Nach dem Abkühlen erhält man die Lösung eines Copolymerisats, das zu ca. 84 - 87 Mol-% Bisestergruppen, zu ca. 1 - 2 Mol-% Anhydridgruppen und zu ca. 11 - 12 Mol-% Imidgruppen enthält.

Anwendungsbeispiele

Die nachstehenden Tabellen 3 und 4 geben den chemischen Aufbau der durch die Strukturelemente



5 gekennzeichneten Copolymerisate wieder, die in den Anwendungsbeispielen 1 - 4 (s. Tab. 3 - 6) Rohölen verschiedener Provenienz als Paraffininhibitoren zugesetzt wurden.

+ bedeutet hierbei, daß das Strukturelement vorhanden ist,

10 - daß es nicht vorhanden ist.

In Tabelle 3 steht R^1 für Wasserstoff und R^2 für Phenyl.
In Tabelle 4 stehen R^1 und R^2 für Wasserstoff.

Tabelle 3

Diese Tabelle zeigt den chemischen Aufbau von 9 Copolymerisaten auf Basis von Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymerisaten, wobei die Produkte 1 - 6 aus Ausgangscopolymerisaten mit dem $[\eta]$ -Wert von 1,48 ($\frac{\text{dl}}{\text{g}}$) und die Produkte 7 - 9 aus Ausgangscopolymerisaten mit dem $[\eta]$ -Wert 0,461 ($\frac{\text{dl}}{\text{g}}$) hergestellt wurden.

Tabelle 3

Produkt Nr.	Strukturelemente			Zusammensetzung		
	X	I	Y	II	III	Mol-%
1	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-OH		+	-	75
2	-OC ₂₂ H ₄₅	-OH		+	-	75
3	-OC ₂₂ H ₄₅	$\text{-O}^{\oplus}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ H		+	-	80
4	-OC ₂₂ H ₄₅	-OH		+	-C ₁₈ H ₃₇	47-49
5	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-	90
6	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		-	-C ₁₈ H ₃₇	90
7	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		-	-C ₁₈ H ₃₇	92
8	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-	95
9	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-C ₁₈ H ₃₇	85-88
						ca. 10

Le A 22 816

Tabelle 4

Diese Tabelle zeigt den chemischen Aufbau von 7 Copolymerisaten auf Basis von Ethylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten, wobei die Produkte 1, 2, 5, 6, 7 aus Ausgangscopolymerisaten mit einem mittleren Molekulargewicht 8000 und die Produkte 3 und 4 aus Ausgangscopolymerisaten mit einem mittleren Molekulargewicht von 25 000 hergestellt wurden.

Tabelle 4

Produkt Nr.	Strukturelemente					Zusammensetzung Mol-%		
	X	I	Y	II	III R ³	I	II	III
1	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-OH		+	-	75	25	0
2	-O(C ₂₂ H ₄₅)	-OH		+	-	75	25	0
3	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-OH		+	-C ₁₈ H ₃₇	45	5	50
4	-O(C ₂₂ H ₄₅)	-OH		+	-C ₁₈ H ₃₇	85	5	10
5	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-	60-65	40	0
6	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-C ₁₈ H ₃₇	68	2	30
7	-O(C ₁₈ H ₃₇ -C ₂₂ H ₄₅)	-O(C ₁₈ H ₃₇ - C ₂₂ H ₄₅)		+	-C ₁₈ H ₃₇	92	4	4

- Die Erniedrigung des Stockpunktes von verschiedenen Roh-
ölen durch Zugabe von verschiedenen Mengen der erfindungs-
gemäßen Verbindungen ist in Tabellen 5 - 8 aufgeführt.
Die Messung des Stockpunktes erfolgte nach der ASTM-Norm
5 Nr. 87B (Section 6f).

Anwendungsbeispiel 1:

Tab. 5: Stockpunkterniedrigung im Asien-Rohöl

Verbindung gemäß Bsp. Nr.	Stockpunkt $^{\circ}\text{C}$ nach Zugabe			
	von 0 ppm	150 ppm	250 ppm	500 ppm
Tab. 3, Nr. 5	29	17	14	11
6	29	14	11	8
7	29	20	17	11
8	29	23	20	17
9	29	14	11	8
Tab. 4, Nr. 5	29	20	17	14
6	29	17	14	11
7	29	14	14	8

Anwendungsbeispiel 2:

Tab. 6: Stockpunkterniedrigung im Nordsee-Öl I

Verbindung gemäß Beispiel-Nr.	Stockpunkt $^{\circ}\text{C}$ nach Zugabe		
	von 0 ppm	150 ppm	250 ppm
Tab. 3, Nr. 1	20	5	-1
2	20	11	8
3	20	8	2
4	20	8	2
5	20	-1	-10
7	20	-10	-13
8	20	-7	-10
9	20	-10	-13
Tab. 4, Nr. 1	20	2	-10
2	20	5	-2
3	20	-7	-13
4	20	-1	-10

Anwendungsbeispiel 3:

Tab. 7: Stockpunkterniedrigung im Norddeutschland-Öl I

Verbindung gemäß Beispiel von Nr.	Stockpunkt $\angle^{\circ}\text{C}$ nach Zugabe			
	0 ppm	80 ppm	250 ppm	500 ppm
Tab. 3, Nr. 6	-9	-21	-30	-39
9	-9	-18	-27	-36
Tab. 4, Nr. 6	-9	-21	-30	-42

Anwendungsbeispiel 4:

Tab. 8: Stockpunkterniedrigung im Nordsee-Öl II

Verbindung gemäß Beispiel von Nr.	Stockpunkt $\angle^{\circ}\text{C}$ nach Zugabe			
	0 ppm	80 ppm	150 ppm	250 ppm
Tab. 3, Nr. 5	23	11	8	5
6	23	8	5	2
7	23	5	5	5
8	23	11	8	5
9	23	8	5	2
Tab. 4, Nr. 4	23	11	2	2
5	23	11	5	2
6	23	8	5	-3
7	23	5	2	-7

Vergleichsbeispiele

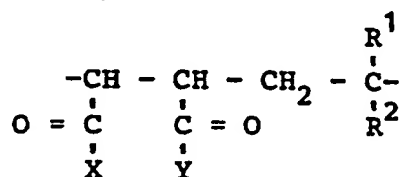
5 Mit einem Copolymer gemäß US-Patentschrift 3 574 575 aus Maleinsäureanhydrid und Styrol mit anschließender Umsetzung mit Behenylalkohol wurden folgende Stockpunkterniedrigungen erzielt:

Rohöl	Stockpunkt [$^{\circ}\text{C}$] nach Zugabe von			
	0	80	150	250 ppm
Asien	29	29	26	23
Nordsee I	20	17	17	11
Norddeutschland	-9	-12	-15	-21
Nordsee II	23	17	14	11

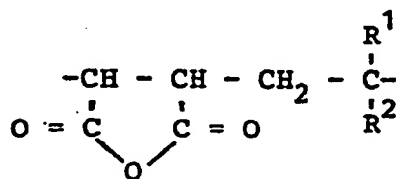
Patentansprüche

1. Copolymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie an bivalenten Struktureinheiten

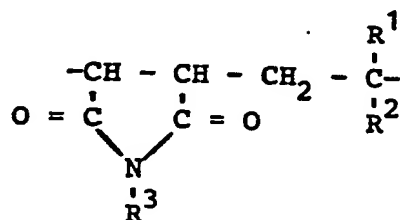
5 A 20 bis 95 Mol-% des Strukturelements



B 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements



C und 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements

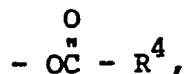


enthalten, wobei die Summe der Molprozentage aus (A), (B) und (C) 100 beträgt und

worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituier-

tes Aryl oder die Estergruppe



in der

R^4 für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoff-
atomen steht,

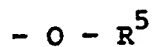
5

bedeuten,

R^3 ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls
substituierten Arylrest mit 1 bis 20 Kohlen-
stoffatomen bedeutet,

10

X und Y gleich oder verschieden sind und für die
Gruppe



in der

15

R^5 Wasserstoff, ein Kation oder Alkyl
mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeu-
tet,

oder für die Gruppe



in der R^3 die obengenannte Bedeutung hat,

20

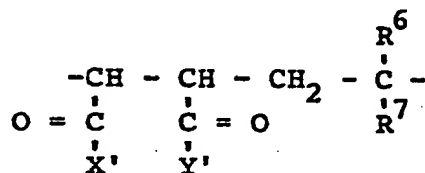
steht,

wobei wenigstens einer der Reste X und Y für die Gruppe $-O-R^5$ steht, und

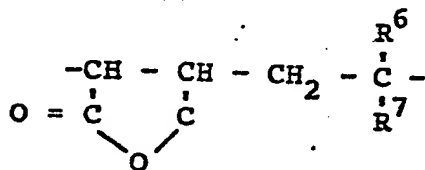
wobei in den Resten X und Y wenigstens einer der Reste mindestens 18 Kohlenstoffatome enthält.

- 5 2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie an bivalenten Struktureinheiten

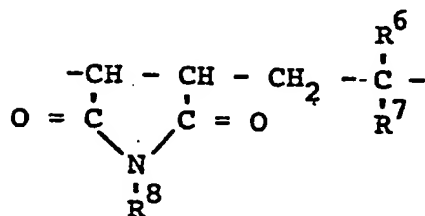
A 60 bis 95 Mol-% des Strukturelements



B 0 bis 25 Mol-% des Strukturelements



C und 2 bis 20 Mol-% des Strukturelements

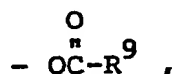


enthalten, wobei die Summe der Molprozente aus (A), (B) und (C) 100 beträgt und

worin

R^6 und R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder die Estergruppe

5



in der

R^9 für Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,

10

R^8 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cyclopentyl oder Cyclohexyl bedeutet,

X' und Y' gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



15

in der

R^{10} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder für die Gruppe



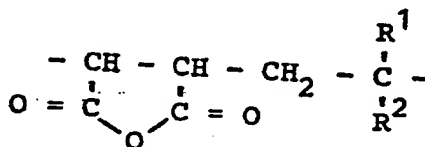
in der R^8 die obengenannte Bedeutung hat,

steht,

wobei wenigstens einer der Reste X' und Y' für die Gruppe $-OR^{10}$ steht, und

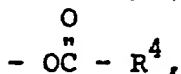
5 wobei in den Resten X' und Y' wenigstens einer der Reste mindestens 18 Kohlenstoffatome enthält.

10 3. Verfahren zur Herstellung von Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α, β -ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein alternierendes Copolymerisat mit dem Strukturelement



in der

15 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder die Estergruppe

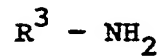


in der

R^4 für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

bedeuten,

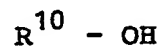
mit einem primären Monoalkylamin der Formel



in der

- 5 R^3 ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder gegebenenfalls substituierten Arylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet,

und einem oder mehreren Alkoholen der Formel



10 in der

- R^{10} ein Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

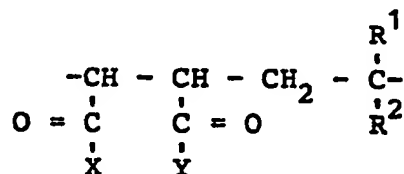
im Temperaturbereich von 80 bis 180°C umgesetzt und gegebenenfalls mit einer Base neutralisiert.

- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Lösung, Suspension oder Schmelze durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Reaktions-
- 20 stufe die Umsetzung des alternierenden Copolymeren

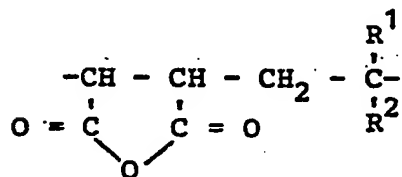
mit dem Monoalkohol und in einer zweiten Reaktionsstufe die Umsetzung mit dem Amin durchführt.

6. Paraffininhibitor, enthaltend als Wirkstoff Copoly-
mere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α, β -unge-
sättigten Verbindungen, die an bivalenten Struktur-
einheiten

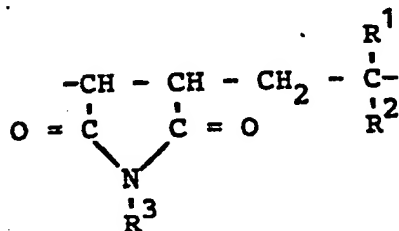
A 20 bis 95 Mol-% des Strukturelements



B 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements



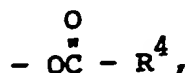
C und 0 bis 40 Mol-% des Strukturelements



enthalten, wobei die Summe der Molprozentage aus (A),
(B) und (C) 100 beträgt und

worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder die Estergruppe



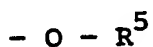
5 in der

R^4 für Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

bedeuten,

10 R^3 ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Phenylrest bedeutet,

X und Y gleich oder verschieden sind und für die Gruppe



in der

15 R^5 Wasserstoff, ein Kation oder Alkyl mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet,

oder für die Gruppe



in der R^3 die obengenannte Bedeutung hat,

steht,

wobei wenigstens einer der Reste X und Y für die Gruppe $-O-R^5$ steht, und

- 5 wobei in den Resten X und Y wenigstens einer der Reste R^5 mehr als 18 Kohlenstoffatomen enthält.
7. Verwendung von Paraffininhibitoren nach Anspruch 6 zur Verhinderung der Paraffinausfällung in Erdölprodukten.
- 10 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 bis 10 000 ppm des Paraffininhibitors dem paraffinhaltigen Erdölprodukt zusetzt.
- 15 9. Gegen Paraffinablagerungen stabilisierte Erdölprodukte enthaltend einen Paraffininhibitor nach Anspruch 6.